



9

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : D21H 23/76, 23/14, 21/10 // 17:37, 17:68		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/66130 (43) Date de publication internationale: 23 décembre 1999 (23.12.99)																												
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01277</p> <p>(22) Date de dépôt international: 1er juin 1999 (01.06.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/07545 12 juin 1998 (12.06.98) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): SNF S.A. [FR/FR]; 41, rue Jean Huss, F-42028 Saint Etienne Cedex 01 (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): HUND, René [FR/FR]; 5, allée du Grand Pré, F-42390 Villars (FR). JEHN-RENDU, Christian [FR/FR]; SNF S.A., 41, rue Jean Huss, F-42028 Saint Etienne Cedex 01 (FR).</p> <p>(74) Mandataire: RICHEBOURG, Michel; Cabinet Michel Richebourg, Le Clos du Golf, 69, rue Saint-Simon, F-42000 Saint-Etienne (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>																													
<p>(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING PAPER, CARDBOARD AND CORRESPONDING RETAINING AGENTS</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER ET CARTON ET AGENTS DE RETENTION CORRESPONDANTS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to an improved method for manufacturing paper using a cross-linked polymer as a main retaining agent, whereby said polymer is prepared in an invert emulsion and sheared before it is introduced into the fibrous matter and bentonite is used as a secondary retaining agent (dual-type system). No obligatory stage involving a significant amount of shearing of the fibrous suspension (or matter) separates the two additions. The paper manufacturer is therefore no longer subjected to constraints caused by pulp shearing. A significant improvement in the retention of fines is achieved. Dewatering is also improved to a significant extent. Furthermore, the bentonite content of white water is reduced and an excellent formation is maintained.</p>																															
<p style="text-align: center;">Variation du CSF = (polymère) VARIATION OF CSF = (POLYMER)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Test</th> <th>CSF (ml)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>388</td></tr> <tr><td>2</td><td>392</td></tr> <tr><td>3</td><td>450</td></tr> <tr><td>4</td><td>380</td></tr> <tr><td>5</td><td>498</td></tr> <tr><td>6</td><td>398</td></tr> <tr><td>7</td><td>458</td></tr> <tr><td>8</td><td>445</td></tr> <tr><td>9</td><td>500</td></tr> <tr><td>10</td><td>412</td></tr> <tr><td>11</td><td>512</td></tr> <tr><td>12</td><td>438</td></tr> <tr><td>13</td><td>507</td></tr> </tbody> </table> <p style="text-align: right;">Exemple 1 EXAMPLE 1</p> <p style="text-align: right;">[CSF (ml)]</p>				Test	CSF (ml)	1	388	2	392	3	450	4	380	5	498	6	398	7	458	8	445	9	500	10	412	11	512	12	438	13	507
Test	CSF (ml)																														
1	388																														
2	392																														
3	450																														
4	380																														
5	498																														
6	398																														
7	458																														
8	445																														
9	500																														
10	412																														
11	512																														
12	438																														
13	507																														

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé amélioré de fabrication du papier, selon lequel on utilise comme agent de rétention principal un polymère réticulé préparé en émulsion inverse et cisaillé avant l'introduction dans la masse fibreuse, et ensuite de la bentonite comme agent secondaire de rétention (système de type dual). Les deux additions ne sont séparées par aucune étape obligatoire de cisaillement important de la suspension (ou masse) fibreuse. Le papetier peut donc s'affranchir des contraintes du cisaillement de la pâte. On obtient une rétention nettement améliorée des fines et également une nette amélioration de l'égouttage. On réduit de plus la teneur en bentonite dans les eaux blanches. Enfin, on maintient une excellente formation.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		

PROCEDE DE FABRICATION DE PAPIER ET CARTON ET AGENTS DE RETENTION CORRESPONDANTS

La présente invention concerne le secteur technique de la fabrication
5 du papier et des polymères utilisés dans ce cadre.

L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'un papier ou d'un
carton à rétention améliorée.

Lors de la fabrication du papier, du carton ou analogue, il est bien connu d'introduire dans la pâte des agents de rétention dont la fonction est de
10 retenir un maximum de fines et de charges dans la feuille. Les effets bénéfiques qui découlent de l'utilisation d'un agent de rétention sont essentiellement :

- l'augmentation de la production et la diminution des coûts de fabrication : économie énergétique, marche plus régulière de la machine,
15 rendement plus élevé en fibres, fines, charges et de produits d'ennoblissement anioniques, plus faible acidité dans le circuit liée à une diminution de l'utilisation de sulfate d'alumine et donc amoindrissement des problèmes de corrosion ;
- l'amélioration de la qualité : meilleure formation et meilleur épair ;
20 amélioration du taux d'humidité de la feuille, de l'opacité, du lisse, du pouvoir absorbant et diminution de la porosité du papier.

Depuis longtemps, on a proposé d'ajouter à la pâte de la bentonite, celle-ci pouvant être éventuellement additionnée à d'autres produits minéraux, tels que des sulfates d'aluminium, voire des polymères synthétiques,
25 notamment du polyéthylène-imine (voir par exemple documents DE-A-2 262 906 et US-A-2 368 635).

Dans le document US-A-3 052 595, on a proposé d'associer de la bentonite à un polyacrylamide de caractéristique linéaire essentielle. Ce procédé s'est trouvé en concurrence avec des systèmes plus faciles à mettre
30 en oeuvre tout en étant aussi performants. En outre, même avec les

polyacrylamides linéaires actuels, le pouvoir de rétention reste encore insuffisant.

Dans le document EP-A-0 017 353, on a proposé, pour la rétention des pâtes peu chargées (au plus 5 % de charges) d'associer à la bentonite un copolyacrylamide linéaire non ionique ou faiblement anionique. Ce procédé ne s'est guère développé, car ces polymères sont relativement peu performants en matière de rétention, notamment de pâtes chargées, sans doute par suite d'une synergie insuffisante entre ces copolymères et la bentonite qui a peu tendance à recoaguler.

On connaît également dans l'art antérieur des systèmes d'agents de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogue, qui consistent en une combinaison de deux agents de rétention, généralement un agent de rétention principal et un agent de rétention secondaire. Il s'agit alors d'un système qualifié de « dual » .

Dans le brevet USP 4,753,710, on préconise ainsi l'emploi d'un polymère acrylique linéaire de haut poids moléculaire comme agent de rétention principal, qui est ajouté à la masse fibreuse, puis un cisaillement notamment dans la pompe de mélange ou « fan pump », puis un ajout de bentonite (qui est une argile gonflante) comme agent de rétention secondaire. Ce document ne suggère et ne décrit aucun cisaillement du polymère lui-même avant l'introduction dans la suspension à floculer.

On connaît encore dans l'art antérieur des agents de rétention réticulés tels que décrits par exemple dans le brevet EP 0 202 780, pour le traitement des eaux, essentiellement, et secondairement le papier. Il convient de noter qu'il emploie un produit réticulé, qui est ajouté à la suspension à floculer, les flocons étant ensuite cisaillés dans le processus de fabrication du papier, c'est-à-dire cisaillés dans et en même temps que la pâte à papier. Les flocons sont ainsi transformés en flocons plus petits et résistant au cisaillement, donc plus robustes. Ce document ne suggère et ne décrit aucun cisaillement du polymère lui-même avant l'introduction dans la suspension à floculer.

Selon les techniques antérieures relatives aux applications papier, on forme ainsi, entre l'agent de flocculation et la masse fibreuse de pâte, des flocons d'une assez grande dimension, qui sont ensuite cisaillés afin de former des

flocs dont on indique dans les documents cités qu'ils sont plus petits et plus robustes.

Dans le document EP-A-0 235 893, on a proposé de faire appel à des polyacrylamides cationiques de poids moléculaire supérieur à un million, de 5 trente millions et plus, essentiellement linéaires. On obtient de la sorte un effet de rétention certes satisfaisant, mais encore jugé insuffisant dans l'application papetière, car l'utilisation de bentonite entraînant des difficultés lors de traitement d'eau, les utilisateurs ne sélectionnent ce système qu'en cas d'avantages significatifs.

10 Le brevet USP 4,753,710 (produit «HYDROCOL» (TM) (TM) commercial) déjà cité ci-dessus décrit également l'addition d'un polymère cationique comme agent principal de rétention, puis une étape de fort cisaillement, puis une addition de bentonite comme agent secondaire de rétention. Ses 15 inconvénients sont l'obligation d'optimiser le point d'introduction, ce qui ne représente pas de difficulté particulière compte-tenu de l'ensemble de recherches antérieures sur ce sujet, mais représente une contrainte pour l'usager de l'industrie papetière, ainsi qu'un risque de surdosage du polymère, nécessaire pour pallier la dégradation incontrôlée ou trop importante des flocs par le cisaillement imposé.

20 Dans les notes présentées à l'occasion du cours à Seattle, 11-13 octobre 1989, publiées sous le titre "Supercoagulation in the control of wet end chemistry by synthetic polymer and activated bentonite", R. Kajavirta a décrit le mécanisme de la supercoagulation de la bentonite activée en présence d'un copolyacrylamide cationique, sans en préciser la nature exacte. 25 Ce procédé présente les mêmes inconvénients que ceux indiqués précédemment.

Le brevet européen EP 0 201 237 décrit un procédé de flocculation dans lequel un matériau polymère est ajouté à de l'eau pour former une 30 composition aqueuse, et est utilisé pour flocculer les matières solides en suspension dans une suspension aqueuse, ledit polymère consistant en un polymère de haut poids moléculaire, que l'on soumet à un cisaillement, ce cisaillement étant effectué avant ou pendant la flocculation et le polymère

devant répondre à certaines propriétés intrinsèques qui sont indiquées dans ce brevet.

Selon ce document, le polymère est un polymère de haut poids moléculaire, formé à partir de monomères solubles dans l'eau ou d'un mélange de tels monomères, et l'on soumet le polymère au cisaillement. Le procédé décrit dans ce brevet est caractérisé en ce que l'on peut effectuer le cisaillement avant ou durant la flocculation. Le brevet EP 0 201 237 indique encore que le polymère utilisé comprend un polymère réticulé gonflable à l'eau qu'il est possible de cisailler jusqu'à une viscosité intrinsèque d'au moins 4 dl/g. Il est également indiqué que la composition aqueuse contenant le matériau polymère peut être une composition stable et homogène, le cisaillement provoquant alors une augmentation de la viscosité intrinsèque d'au moins 1 dl/g.

Par « stable et homogène », ce document désigne une composition de polymère qui est stable lorsque le polymère se trouve en équilibre complet avec l'eau, c'est-à-dire qu'il a atteint son degré ultime de mise en solution ou de gonflement. La composition est par ailleurs homogène en ce sens que le polymère reste uniformément dispersé dans toute la composition, sans avoir tendance à précipiter au terme de quelques jours.

Ce document décrit en particulier de nombreuses applications pour le traitement de l'eau, qui est manifestement l'application tout à fait principale qui est visée, et le traitement du mineraï de charbon.

Ce brevet mentionne également, très brièvement et sans donner d'exemple de réalisation, ni même d'indications précises de mise en pratique, une application à la fabrication du papier ou d'un carton; il est seulement indiqué que le polymère peut être ajouté à un stade précoce de la ligne de circulation de pâte (masse fibreuse) avec un cisaillement le long de la ligne d'écoulement de la suspension, vers l'étape de drainage ou une autre étape d'élimination de l'eau. Le brevet indique que le cisaillement est effectué par le pompage, donc par la « fan pump » ou pompe de mélange située effectivement en ligne sur les machines à papier.

Pour les autres applications, et notamment le traitement des eaux, le document indique également que l'on peut effectuer le cisaillement sur la ligne de production, lorsque la suspension à flocculer approche d'une centrifugeuse, un filtre presse, ou une presse à bande, ou une autre étape

d'élimination de l'eau. Il est encore noté que le cisaillement peut être appliqué durant une étape d'élimination de l'eau qui est conduite sous un certain cisaillement, de préférence dans une centrifugeuse ou encore dans un filtre presse ou dans une presse à bande.

5 Ce document n'enseigne donc qu'un cisaillement des flocs dans la pompe de mélange ou « fan pump » pour l'application papier. Il enseigne par ailleurs que des taux de cisaillement très faibles peuvent convenir dans les autres applications, puisque les filtre presse et les presses à bande induisent un très faible cisaillement.

10 L'invention pallie les inconvénients rappelés ci-dessus.

Elle vise un procédé perfectionné du type en question, qui incorpore des opérations qui consistent à ajouter à la suspension ou masse fibreuse à flocculer, ou pâte à papier,

15 a) un (co)polyacrylamide, comme agent de rétention principal, qui est réticulé et est préparé sous la forme d'une émulsion inverse ou eau-dans-huile, cette émulsion inverse (et « inversée » à l'eau) ou bien la poudre séchée obtenue à partir de cette émulsion inverse et redissoute dans de l'eau, étant elle même cisaillée préalablement à l'introduction ou injection dans la masse fibreuse, et

20 b) un second agent de rétention (système dit « dual », de type « microparticulaire »),

c) sans étape de fort cisaillement de la pâte entre les ajouts a) et b), ou bien avec un cisaillement « facultatif » (tel que défini ci-dessous) de la pâte entre les deux ajouts a) et b).

25 Le second agent de rétention est la bentonite, et on se référera dans ce domaine à l'enseignement du brevet USP 4,753,710 précité, que l'on pourra remplacer avantageusement par un kaolin, de préférence prétraité par un polyélectrolyte, selon l'enseignement du brevet FR 95 13 051 déposé au nom du Demandeur;

30 et l'homme de métier pourra utilement s'y reporter pour les détails de mise en oeuvre, les additifs usuels, etc....

L'addition du polymère et celle de la bentonite ne sont séparées selon l'invention par aucune étape obligatoire de cisaillement important de la pâte, comme par exemple au niveau de la pompe de mélange dite « fan pump », contrairement à l'enseignement du brevet USP 4, 753, 710 et contrairement à un très vaste art antérieur traitant du point d'addition de l'agent de rétention par rapport aux étapes de cisaillement existant sur la machine, notamment USP 3,052,595, Unbehend, TAPPI Vol. 59, N° 10, octobre 1976, Luner, 1984 papermakers Conference ou Tappi, avril 1984, pp 95-99, Sharpe, Merck and Co Inc, Rahway, NJ, USA, autour de 1980, Chapter 5 « polyelectrolyte retention aids », Britt, Tappi Vol. 56, octobre 1973, p 46 ff. et Waech, Tappi, mars 1983, pp 137, et le USP 4,388,150 (Eka Nobel). Selon l'invention, il est même tout à fait préféré qu'il n'existe pas de cisaillement intercalaire de la pâte entre les deux ajouts.

Ce procédé selon l'invention permet d'obtenir une rétention nettement améliorée de fines et de charges et ce sans effet inverse. On améliore également, ce qui est une caractéristique supplémentaire de ce perfectionnement, les propriétés d'égouttage, ce qui est inattendu compte tenu de l'amélioration de la rétention, et on maintient une excellente formation, ce qui est également surprenant.

Le polyacrylamide réticulé (ou plus généralement le (co)polymère réticulé) est introduit dans la suspension ou pâte à floculer sous la forme de l'émulsion inverse eau-dans-huile issue de la synthèse, et elle-même « inversée » à l'eau, ou bien sous la forme d'une solution dans l'eau, à environ 5 g de polymère / litre, de la poudre obtenue par le séchage de l'émulsion inverse eau-dans-huile de la synthèse, ladite émulsion ou bien ladite solution étant cisaillée avant l'introduction dans la pâte ou suspension à floculer, le dosage pour l'introduction étant établi à raison de 0,03 à un pour mille (0,03 à 1 %, soit 30 à 1000 g/t) en poids de matière active (polymère) par rapport au poids sec de la suspension fibreuse, de préférence de 0,15 à 0,5 pour mille, soit 150 à 500 g/t.

De manière connue de l'homme de métier, lorsque l'on utilise directement l'émulsion issue de la synthèse du polymère, cette émulsion eau-dans-huile de polymère est diluée à l'eau pour obtenir une teneur en

polymère de l'ordre de 5 à 10 g/l, de préférence voisine de 5 g/l, et est ainsi « inversée » par cette dilution pour former une solution, laquelle est cisaillée selon l'invention avant son introduction dans la pâte.

On préférera selon l'invention utiliser l'émulsion « inversée » cisaillée,
5 mais l'exemple 3 ci dessous montre que les résultats de la solution cisaillée
de la poudre obtenue par séchage de l'émulsion sont équivalents.

Selon les techniques antérieures relatives aux applications papier, on forme, entre l'agent de flocculation ou de rétention et la masse fibreuse de pâte,
10 des flocs d'une assez grande dimension, qui sont ensuite cisaillés afin de former des flocs dont on indique dans les documents cités qu'ils sont plus petits et plus robustes.

De plus, les systèmes de l'art antérieur du type système dual imposent l'emploi d'un cisaillement fort entre l'ajout du polymère cationique et l'ajout du
15 second agent de rétention, la bentonite ou un kaolin. De tels systèmes peuvent être qualifiés de « microparticulaires ».

Les systèmes « dual » de l'art antérieur étaient composés essentiellement de polymères linéaires avec adjonction de bentonite, ou d'un polyacrylamide ramifié ou d'amidon, avec adjonction de silice colloïdale, ce dernier composant étant extrêmement onéreux.
20

On connaît une amélioration à ces procédés, décrite dans le brevet FR 95 13 051 au nom du Demandeur, qui concerne un système dual à base d'un polymère de type polyacrylamide linéaire ou ramifié et de kaolin, le kaolin étant une argile non gonflante qui ne présente pas les inconvénients de la bentonite, le kaolin étant prétraité dans un mode préféré de réalisation.
25

Au contraire, selon la présente invention, on utilise un agent de rétention principal qui est réticulé et qui est cisaillé avant son introduction dans la pâte, de préférence en émulsion inverse eau-dans-huile, et qui conduit directement à des microflocs sans passer par le cisaillement de flocs plus importants et impliquant la masse fibreuse.
30

Selon l'invention, et sans vouloir être limité par une quelconque théorie, le Demandeur considère en effet qu'il se produit, à la suite du fort cisaillement effectué sur le polymère lui-même avant son injection dans la masse fibreuse de pâte, directement une microflocculation, ce qui est donc un processus

différent (et inattendu) de la réduction de taille de flocs importants (et impliquant la masse fibreuse) en flocs plus petits et plus robustes, et qui conduit à des améliorations non prévues des propriétés de la feuille de papier ou carton.

5 Cette sélection de la forme réticulée, en émulsion inverse cisaillée (ou en solution de la poudre de séchage de l'émulsion) avant introduction dans la masse fibreuse, en combinaison avec l'ajout ultérieur d'un second agent de rétention, mais sans cisaillement intercalaire de la pâte, permet, dans l'application papetière pour la rétention de charges et de fines, d'atteindre un
10 niveau de performances inégalé jusqu'alors.

Les monomères utilisés pour la préparation du (co)polymère peuvent être non ioniques, mais généralement au moins une partie des monomères utilisés pour former le polymère est ionique. Les monomères sont habituellement des monomères à insaturation monoéthylénique, quelquefois
15 des monomères allyliques, mais généralement des monomères vinyliques. Ce sont généralement des monomères acryliques ou méthacryliques.

Des monomères non ioniques convenables sont l'acrylamide, le methacrylamide, le N-vinylméthylacétamide ou le formamide, l'acétate de vinyle, la vinylpyrrolidone, le methacrylate de méthyle ou d'autres esters acryliques, ou d'autres esters à insaturation éthylénique, ou encore d'autres monomères vinyliques insolubles dans l'eau comme le styrène ou l'acrylonitrile.

Des monomères anioniques convenables sont par exemple l'acrylate de sodium, le methacrylate de sodium, l'itaconate de sodium, le 2-acrylamido
25 2-méthylpropane sulfonate (AMPS), les sulfopropylacrylates ou les sulfopropylmethacrylates, ou d'autres formes solubles dans l'eau de ces acides sulfoniques ou carboxyliques polymérisables. On pourra utiliser un vinylsulfonate de sodium, ou un allylsulfonate, ou un acrylamide sulfométhylé.

Des monomères cationiques convenables sont les acrylates et
30 methacrylates de dialkylaminoalkyle, en particulier l'acrylate de dialkylaminoéthyle, ainsi que leurs sels d'acides ou leurs produits quaternaires, et encore les dialkylaminoalkylalkylacrylamides ou -methacrylamides, ainsi que leurs sels acides et les produits de quaternisation, par exemple le methacrylamido-propyl triméthyl ammonium chlorure et les
35 produits de Mannich comme les dialkylaminométhylacrylamides quaternisés.

Les groupes alkyle dont il est question sont généralement des groupes alkyle en C₁-C₄.

Les monomères peuvent contenir des groupes hydrophobes, comme par exemple décrits dans le brevet EP 0 172 723, et on pourra préférer dans 5 certains cas des monomères d'éther allylique.

On utilisera ici par simplicité le terme « (co)polyacrylamide » pour désigner l'ensemble des combinaisons de ces monomères, qui sont bien connus de l'homme de métier.

10 Avantageusement, en pratique, le (co)polyacrylamide réticulé est un copolymère cationique d'acrylamide et d'un monomère éthylénique cationique non saturé, choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de dimethylaminoethyl (ADAME), le methacrylate de dimethylaminoethyle (MADAME), quaternisés ou salifiés par différents acides et agents 15 quaternisants, benzyle chlorure, méthyle chlorure, alkyl- ou aryle chlorure, diméthyle sulfate, le chlorure de dimethyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltrimethylammonium (APTAC), et le chlorure de methacrylamidopropyltrimethylammonium (MAPTAC).

20 L'homme de métier connaît parfaitement les procédés de synthèse d'un (co)polymère en émulsion inverse. On se référera dans ce domaine aux brevets précités.

De manière également connue, ce (co)polymère est réticulé par un agent de réticulation constitué par un composé présentant au moins deux groupements réactifs choisis dans le groupe comprenant les doubles 25 liaisons, les liaisons aldéhydes ou les liaisons époxy. Ces composés sont bien connus et sont décrits par exemple dans le document EP-A-0 374 458 (voir aussi le document FR-A-2 589 145 du Demandeur).

30 Comme on le sait, un polymère réticulé est un polymère qui présente sur la chaîne des branches, des groupements ou des ramifications disposés globalement tridimensionnellement pour conduire à des produits pratiquement insolubles et de poids moléculaire infini ; de tels polymères réticulés, à haut poids moléculaire, sont bien connus comme agents floculants comme décrit

10

par exemple dans le brevet EP 0 202 780 ou le EP 0 201 237 d'enseignement équivalent.

On pourra effectuer la réticulation durant ou après la polymérisation, par exemple par réaction de deux polymères solubles présentant des contre ions, 5 ou par réaction sur du formaldéhyde ou un composé de métal polyvalent. Souvent, la réticulation s'effectue durant la polymérisation par addition d'un agent réticulant, et cette solution sera nettement préférée selon l'invention. Ces procédés de polymérisation avec réticulation sont connus.

Les agents de réticulation que l'on peut incorporer comprennent des 10 agents de réticulation ioniques comme les sels de métal polyvalent, le formaldéhyde, le glyoxal, ou encore, et de préférence, des agents de réticulation covalents qui vont copolymériser avec les monomères, de préférence des monomères à insaturation diéthylénique (comme la famille des esters de diacrylates comme les diacrylates de polyéthylène glycols PEG) ou 15 polyéthylénique, du type que l'on utilise classiquement pour la réticulation des polymères solubles dans l'eau, et notamment le méthylènebisacrylamide (MBA) ou encore un quelconque des autres agents de réticulation acryliques connus.

En pratique, l'agent de réticulation est le méthylène bis acrylamide 20 (MBA), introduit à raison de cinq à deux cents (5 à 200) moles par million de moles de monomères, de préférence de 5 à 100, de préférence 5 à 50, de préférence 10 ou 20.

Avantageusement, la quantité de polyacrylamide réticulé introduite est comprise entre 0,03 pour mille et un pour mille (0,03 ‰ et 1 ‰) soit entre 25 trente et mille grammes de polymère actif / tonne de pâte sèche (30 et 1000 g/t), de préférence entre 0,5 et 0,5 pour mille (‰) de la quantité de la pâte sèche soit de 150 à 500 g / t ; on a observé que si la quantité est inférieure à 0,03 ‰, on n'obtient aucune rétention significative ; de même, si cette quantité excède 1 ‰, on n'observe aucune amélioration proportionnelle; 30 toutefois, contrairement aux polyacrylamides cationiques linéaires, tels que décrits dans les documents EP-A-0 017 353 et EP 0 235 893 visés dans le préambule, on n'observe pas d'effet inverse de dispersion par recirculation dans les circuits fermés de l'excès de polymère non retenu sur la feuille.

Comme déjà dit, il importe que le polymère réticulé (« cross-linked ») soit préparé sous forme d'émulsion inverse pour réaliser le perfectionnement de l'invention.

Cette approche était condamnée dans le brevet 574 335 précité, où l'on 5 indiquait que si l'on fait appel à un polymère ramifié en émulsion, la présence indispensable dans ces émulsions d'agents tensio-actifs favorise la formation de mousses lors de la fabrication du papier et l'apparition de disparités des propriétés physiques du papier fini (modification de l'absorbance aux endroits où une partie de la phase huile de émulsion est retenue sur la feuille).

10 Il n'était donc pas évident de considérer pour une application papetière les émulsions inverses eau-dans-huile dont la teneur en huile est évidemment élevée.

Dans une demande de brevet français non publiée à la date de dépôt 15 de la présente demande, il est par ailleurs précisé qu'il est important de rester dans le domaine des polymères ramifiés et de ne pas passer dans le domaine des polymères réticulés, et l'on indique également que les émulsions réticulées ne sont pas connues pour procurer un avantage particulier dans le papier.

Dans une autre demande de brevet français non publiée à la date de 20 dépôt de la présente demande, on utilise par contre un polymère réticulé en émulsion inverse ou en solution, cisaillée avant l'introduction, mais comme agent unique de rétention.

La bentonite, dénommée également "argile smectique gonflante", de la famille des montmorillonites, est bien connue et il n'y a pas lieu de la décrire 25 ici en détail ; ces composés, formés de microcristallites, comportent en surface des sites présentant une forte capacité d'échange cationique susceptible de retenir l'eau (voir par exemple document US-A-4 305 781, qui correspond au document EP-A-0 017 353, mentionné ci-dessus, et FR-A-2 283 102). On a utilisé pour les exemples ci-dessous une bentonite commerciale CPB1 de 30 densité de 900 kg/m³, de capacité de gonflement 40 ml/g, de capacité d'échange de cations de 85 meq/100g à l'état sec, et de dimension moyenne < 75 microns. L'emploi de cette bentonite n'est pas limitatif. Comme indiqué

12

plus haut, on peut également employer un kaolin comme agent secondaire de rétention.

On utilise de préférence une bentonite semi-sodique, que l'on introduit juste en amont de la caisse de tête, à raison de 0,1 à 0,5 pour cent (0,1 à 5 0,5 %) du poids sec de la suspension fibreuse.

Comme charge (« filler »), on pourra utiliser les kaolins, le GCC ou CaCO₃ broyé, le CaCO₃ précipité ou PCC, et analogues.

Selon la présente invention, on utilise donc un agent de rétention 10 réticulé, préparé sous forme d'une émulsion inverse, et utilisé soit directement sous la forme de l'émulsion de synthèse (« inversée » comme décrit ci-dessus), soit de la solution de la poudre obtenue par séchage de ladite émulsion, l'émulsion ou la solution étant cisaillée avant son injection ou 15 introduction dans la pâte à floculer, et qui conduit directement à des microflocs sans passer par le cisaillement de flocs plus importants et impliquant la masse fibreuse.

Sans vouloir être limité par une quelconque théorie, le Demandeur considère en effet qu'il se produit, lors du fort cisaillement effectué sur le polymère lui-même avant son injection dans la masse fibreuse de pâte, 20 directement une microfloculation, ce qui est donc un processus différent de la réduction de taille de flocs importants (et impliquant la masse fibreuse) en flocs plus petits et plus robustes, et qui conduit à des améliorations non prévues des propriétés de la feuille de papier ou carton.

On notera que, contrairement à l'enseignement du brevet USP 25 4,753,710 («HYDROCOL» (TM)) un cisaillement dans les conditions de ligne (cad un cisaillement de la pâte) décrites dans ce document ne conduit absolument pas aux résultats de l'invention.

Par exemple, un cisaillement de la pâte dans une pompe du type « fan pump » ou pompe centrifuge ne donne pas le résultat escompté.

30 Dans ce domaine, on se référera aux exemples ci-dessous.

Au contraire, il a été découvert selon l'invention que, pour l'application concernant la fabrication d'une feuille de papier ou de carton ou analogue, il était essentiel d'effectuer un fort cisaillement avant l'injection du polymère réticulé dans la pâte à papier ou masse fibreuse devant être floculée, et pas

de cisaillement intercalaire de la pâte entre l'injection du polymère (agent de rétention principal) et l'injection de la bentonite ou du kaolin (agent de rétention secondaire du système dual).

5 L'homme de métier comprendra, à l'examen des deux séries d'exemples A et B ci dessous, que le procédé selon l'invention permet au papetier de s'affranchir totalement de la contrainte du cisaillement « intercalaire » de la pâte (cad du cisaillement de la pâte entre l'ajout du premier et du second agent de rétention). Un tel cisaillement intercalaire est
10 obligatoire dans, par exemple, le système «HYDROCOL» (TM), si l'on veut obtenir un compromis entre les diverses propriétés du papier, notamment rétention, égouttage et formation dont on sait que certaines étaient antagonistes dans l'art antérieur. Cependant, ces mêmes exemples montrent que, si un cisaillement intercalaire intervient dans les essais effectués sur un
15 produit cisaillé avant son introduction dans la pâte, les propriétés du papier ne sont pas notablement dégradées. L'invention concerne donc principalement un procédé sans cisaillement intercalaire de la pâte, mais aussi un procédé comportant un tel cisaillement intercalaire, qu'il soit délibéré ou imposé par les contraintes des équipements existants. Les propriétés obtenues seront
20 meilleures sans ce cisaillement intercalaire, mais si le point d'injection du polymère cisaillé ne peut pas être choisi librement par le papetier en raison de l'équipement existant, le papetier pourra bénéficier de l'excellent ensemble de propriétés apporté par l'invention sans avoir à modifier sa machine. On trouvera ci-dessous des exemples comparatifs A/B montrant que, si l'on effectue le cisaillement de la masse fibreuse (cad après l'addition du polymère
25 cisaillé) dans une application papier, on obtient des résultats qui sont encore tout à fait acceptables. On traduira cet ensemble de possibilités et de constatations, dans ce document, par cisaillement « facultatif ».

30 Selon une variante de l'invention, et comme indiqué ci-dessus, on pourra utiliser une émulsion inverse du polymère (« inversée » à l'eau) ou bien la poudre obtenue à partir de l'émulsion par une technique de séchage connue, comme par exemple par séchage par pulvérisation ou « spray-drying », précipitation au solvant ou agglomération (PEG) et broyage (cf. à ce
35 sujet l'art antérieur tel que USP 5,696,228, WO 97 / 48 755 (USSN

08/668,288), WO 97 / 48 750, WO 97 / 48 732, WO 97 / 34 945, WO 96 / 10589, USP 5,346,986, 5,684,107, EP 0 412 388, EP 0 238 050, USP 4,873,299, EP 0 742 231, WO 90 / 08789 ou EP 0 224 923) que l'on redissout dans l'eau, cisaille puis met en oeuvre comme une émulsion.

5 Cette variante de la solution est très intéressante car le produit séché se comporte sensiblement, selon l'invention, comme l'émulsion, et cette variante procure donc une solution pour utiliser des produits secs ayant les avantages d'une émulsion, qu'il n'est pas toujours possible de préparer par polymérisation directe en phase aqueuse en gel ou en solution.

10 Selon l'invention, on utilisera cependant de préférence l'émulsion inverse (inversée à l'eau en une solution à 5 - 10 g/l) du polymère réticulé, avec bien entendu cisaillement préalable à l'injection dans la pâte.

Sans vouloir être limitée par une quelconque théorie, le Demandeur considère que cela est dû au fait qu'on ne libère pas la charge cationique.

15 Selon l'invention, on pourra effectuer des essais de cisaillement en laboratoire, à une concentration de l'ordre de 3 - 5 à 10 - 15 g de matière active (cad le polymère) / litre d'émulsion du polymère, de préférence entre 5 et 10 g/l, dans un matériel dénommé « Ultra Turrax » (TM), par exemple à 10.000 tours/minute ou dans un mixer ménager du type « Moulinex » (TM),
20 sensiblement au même ordre de grandeur de vitesse de rotation, durant une durée pouvant être comprise entre 15 - 30 secondes et 2 - 5 minutes.

Dans l'industrie, il existe des matériels qui conviennent à la mise en œuvre de l'invention, par exemple des pompes haute pression en recirculation ou des turbines, qui ne sont pas concernés par l'exemple théorique du document EP 0 201 237.

L'homme de métier saura naturellement envisager tous les équipements possibles permettant d'effectuer un fort cisaillement de l'éulsion de polymère, diluée à une valeur appropriée comme il sera décrit ci-dessous, sans être limité aux exemples ci-dessus.

30 Pour les généralités de la fabrication d'une pâte à papier ou carton et analogues, ainsi que la liste des additifs, charges, etc...., qui sont bien connus, l'homme de métier pourra se référer utilement au USP 4,753,710

35 Selon l'invention, on obtient, par une optimisation à la portée de l'homme de métier, un regain ionique (IR tel que défini dans le brevet EP 0

201 237) de 40 à 50 ou pouvant atteindre au moins 60 ou 70 % et même plus, jusqu'à des valeurs supérieures ou très supérieures à 100.

On peut de plus ajuster le cisaillement de manière à favoriser, pour la première fois dans cette industrie, une propriété du papier par rapport à une 5 autre, par exemple favoriser un peu plus la rétention que la formation et l'égouttage, ou l'inverse, ou les différentes combinaisons possibles, comme cela sera visible à la lecture des exemples qui vont suivre.

Un dosage normal de l'agent selon l'invention sera tel qu'il conduise à environ 100 à 500 g de matière active (polymère) par tonne 10 de matière fibreuse à traiter.

Selon l'invention, on peut utiliser un polymère présentant une viscosité intrinsèque i.v. aussi faible que 1 à 3, qui devient une viscosité intrinsèque aussi élevée que 3 -7 ou 8 après l'application du cisaillement avant l'injection.

15 De plus, le système selon l'invention n'est pas onéreux, et il combine par conséquent l'ensemble des avantages des systèmes de produits linéaires ou réticulés uniques à cisaillement de flocs et des systèmes « dual » à deux agents de rétention et également à cisaillement de flocs.

L'injection ou introduction du polymère réticulé en émulsion inverse (ou 20 en solution de la poudre redissoute) cisaillée selon l'invention est effectuée dans la pâte à papier (ou masse fibreuse à floculer) plus ou moins diluée selon la pratique de l'homme du métier, et généralement dans la pâte à papier diluée ou « thin stock », cad une pâte diluée à environ 1,5 % de matières solides telles que fibres de cellulose, charges éventuelles, divers additifs 25 usuels de la fabrication du papier.

Le second agent de rétention, ou agent de rétention secondaire, comme la bentonite ou un kaolin préférentiellement prétraité, est ajouté ensuite et sans cisaillement intercalaire dans ladite pâte, ou bien avec un cisaillement intercalaire « facultatif », par exemple, en pratique, entre 5 et 30 secondes, 30 de préférence entre environ 10 - 20 s, mais éventuellement jusqu'à 5 minutes, après l'introduction dans la pâte du polymère en émulsion inverse (ou solution de la poudre redissoute) cisaillée au préalable.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Les Figures 1 et 2 représentent les histogrammes correspondant aux Tableaux (I) et (II).

16

Les abréviations ont les sens indiqués ci dessous.

Colonne Essai = type de produit polymère utilisé

% = dosage de l'agent de rétention de la colonne essai
en % agent / pâte sèche

5 % Cendres = % en poids des cendres (rétention de charges)

CSF = égouttage selon la norme CSF (Canadian Standard Freeness)

X désigne une mesure à la « première passe »

Echelle de formation :

1	Excellent	(homogène)
2	Bon	(fondu)
3	Moyen	(nuageux)
4	Mauvais	(moutonneux)
5	Très mauvais	(marbré)

EXAMPLE 1

10

Fabrication d'un polymère réticulé sous forme d'émulsion inverse (PF 455 B)

Dans un réacteur A, on mélange à température ambiante les constituants de la phase organique de l'émulsion à synthétiser.

15

- a) - Phase organique
 - 252 g d'Exxsol D100
 - 18 g de Span 80
 - 4 g d'Hypermer 2296

20

- b) - Dans un bêcher B, on prépare la phase aqueuse de l'émulsion à réaliser en mélangeant :
 - 385 g d'acrylamide à 50 %
 - 73 g de chlorure d'acrylate d'éthyl triméthyl ammonium (80 %)
 - 268 g d'eau
 - 0,5 g de méthylène bis acrylamide à 0,25 %

- 0,75 ml du bromate de sodium à 50 g l⁻¹
- 0,29 ml de Versenex à 200 g l⁻¹

On mélange le contenu de B dans A sans agitation. Après le mélange des

5 phases, on cisaille l'émulsion au mixer pendant 1 minute afin de créer l'émulsion inverse. L'émulsion est alors dégazée par un bullage d'azote puis après 20 minutes, l'addition progressive du métabisulfite entraîne l'initiation puis la polymérisation.

La réaction terminée, on effectue un « burn out » (traitement par un bisulfite ou métabisulfite pour éliminer le monomère résiduel) afin de diminuer la 10 teneur en monomère libre.

L'émulsion est alors incorporée avec son tensio-actif inverse afin de libérer par la suite le polymère en phase aqueuse. Il sera nécessaire d'introduire 2 à 2,4 % d'alcool éthoxylé. La viscosité Brookfield standard du dit polymère sera de 1,8 cps (viscosité prise à 0,1 % dans une solution 1 M NaCl à 25°C à 15 soixante tours par minute).

Les résultats en viscosité UL sont les suivants :

Tableau de l'exemple 1 :

Essai	MBA ppm	NaH ₂ PO ₂ ppm (*)	UL Viscosité	RI (1) (%)	RIV (2) (%)	Etat
EM 140 CT	0	10	4,56	0	0	Linéaire
PF 455 B	10	0	1,80	80	100	Réticulé
«HYDROCOL» (TM) CD3 (TM)	---	---	4,10	0	0	Linéaire

(*) : hypophosphite de sodium, agent de transfert.

20 (1) : regain ionique RI en %.

(2) : regain de viscosité intrinsèque R IV en %.

EM140CT : émulsion standard de très haut poids moléculaire ne contenant aucun agent réticulant.

25 On note que les produits linéaires ne développent pas de regain ionique

18

RI au cisaillement et voient leur viscosité intrinsèque η_{sp} diminuer (deux des valeurs de R_{η} sont nulles).

Le produit réticulé développe un fort regain ionique et un très fort regain de IV.

5 Définitions des regains ioniques et regains de viscosité intrinsèque:

$$\text{Regain ionique RI} = \frac{(X-Y)}{Y} \times 100$$

avec X : ionicité après cisaillement en meq/g.

Y : ionicité avant cisaillement en meq/g.

$$\text{Regain de viscosité intrinsèque R IV} = \frac{(V_1 - V_2)}{V_2} \times 100$$

avec V_1 : viscosité intrinsèque après cisaillement en dl/g
 V_2 : viscosité intrinsèque ayant cisaillement en dl/g

15 Une partie des émulsions citées ci-dessus feront l'objet d'une étude d'efficacité en rétention égouttage sur une formette automatique du Centre Technique du Papier.

20 Procédure de test des émulsions

Pâte utilisée :

mélange de 70 % de kraft de feuillus blanchis

10 % de kraft de résineux blanchis KR

30 Collage en milieu neutre avec 2 % d'une émulsion d'alkyle cétène dimère.

La pâte utilisée est diluée à une consistance de 1,5 %. On préleve 2,24 g sec de pâte, soit 149 g de pâte à 150 % puis l'on dilue à 0,4 % avec des eaux claires.

19

Le volume de 560 ml est introduit dans le cylindre en plexiglas de la formette automatisée (normalisée) et l'on démarre la séquence selon deux procédures A et B:

5

Procédure A:

(fort cisaillement de la pâte à 1500 trs/min, durant 50 secondes)

10

- t = 0 s, démarrage agitation à 1500 trs/min (fort cisaillement)
- t = 10 s, addition du polymère (à l'état cisaillé selon l'invention lorsqu'il s'agit du produit réticulé)
- t = 60 s, réduction automatique à 1000 rpm et addition si nécessaire de la bentonite.
- t = 75 s, arrêt de l'agitation, formation de la feuille avec le vide sous toile puis récupération des eaux blanches.

15

Procédure B:

(simple turbulence de la pâte durant 10 secondes)

20

- t = 0 s, démarrage agitation imposé à 800 trs/min (pas de fort cisaillement)
- t = 10 s, addition du polymère (à l'état cisaillé selon l'invention lorsqu'il s'agit du produit réticulé).
- t = 20 s, addition si nécessaire de la bentonite, toujours à 800 trs/min.
- t = 30 s, arrêt de l'agitation, formation de la feuille avec le vide sous toile puis récupération des eaux blanches.

25

On effectue ensuite les opérations suivantes :

- mesure de la turbidité des eaux sans toile.
- dilution d'un bêcher de pâte épaisse pour une nouvelle feuille avec les eaux sous toiles recueillies.
- séchage de la feuille dite 1^{ère} passe.
- démarrage d'une nouvelle séquence afin de réaliser la feuille dite 2^{nde} passe.

35 Après 3 passes, l'on change de produits à tester.

20

Les analyses suivantes sont alors réalisées :

- mesure des matières en suspension des eaux sous toile (Norme TAPPI T 656 cm / 83)
- mesure des cendres des feuilles, (Norme TAPPI : T 211 om - 93)
- 5 – mesure de la turbidité 30' après que les fibres soient déposées afin de connaître l'état de neutralisation des matières colloïdales.
- mesure du degré d'égouttabilité de la pâte avec un Canadian Standard Freeness (CSF; Norme TAPPI T 227 om - 94).

10 **Commentaires des résultats cf. Tableau (I) comparatif ci-après relativ à l'exemple 1.**

Dans le Tableau (I), on a effectué des essais sur divers produits et selon les deux procédures (A) et (B);

15 L'exemple 3 correspond à un polymère linéaire proche de la technique «HYDROCOL» (TM) du USP '710 précité (polymère linéaire). Les résultats sont donc proches de l'essai 7 qui correspond à la technique du USP '710. De même, les essais 2 et 6 sont comparables (polymère linéaire mais 20 absence de bentonite).

L'examen des essais 3, 7 et 2, 6 confirme que la bentonite apporte des performances intéressantes.

25 L'essai 5 correspond à une émulsion de polymère réticulé, cisaillée avant injection dans la pâte, et donc selon l'invention, qui conduit à une performance extrêmement favorable d'égouttage (CSF Canadian Standard Freeness) tout en présentant une excellent formation (indice 1 contre 2 pour les autres essais comparables).

30 Ceci est tout à fait surprenant, car l'homme de métier sait que lorsque l'on parvient à augmenter l'égouttage, la formation est affectée négativement. Selon l'invention, au contraire, la formation n'est pas affectée.

Par ailleurs, la clarté des eaux sous toile est nettement améliorée, cf. très faible turbidité de 122 contre 134 - 159 («HYDROCOL» (TM)).

Ainsi, de manière surprenante, l'emploi d'un polymère réticulé (au lieu de linéaire) et cisallé avant son injection conduit à une nette amélioration par rapport au système «HYDROCOL» (TM), tout en affranchissant le papetier de la contrainte de cisaillement de la pâte entre les deux ajouts de polymère et de bentonite.

10 Dans les essais 8 à 13, on a vérifié l'effet obtenu si l'on tente de s'affranchir du cisaillement de la pâte entre les deux ajouts, contrairement au USP '710. On voit que, dans un contexte «HYDROCOL» (TM), il est important de cisaller la pâte. En effet, on peut obtenir une très forte flocculation si l'on ne cisaille pas la pâte, mais la formation s'effondre (indices de 4 ou 5), ce qui est 15 inexploitable.

Si l'on compare l'essai 5 (A) (cisaillement de la pâte) avec l'essai 11(B) (même essai sans cisaillement de la pâte), on voit que l'invention (11) améliore les caractéristiques d'égouttage, apporte une bonne turbidité, tandis 20 que la formation reste excellente (indice 2 au lieu de 1).

Si l'on compare enfin l'essai 11 (invention, fortement réticulé) à l'essai 7 («HYDROCOL» (TM), linéaire), on voit que le procédé selon l'invention améliore nettement l'égouttage (512 vs. 458), soit + 34 %, à formation égale 25 (indice 2) ce qui est tout à fait surprenant, puisque l'on s'attendait à voir cette formation décroître fortement, améliore la turbidité (104 vs. 175) et améliore la rétention de charges (% cendres X = %cendres à la première passe) (100 vs. 90,4).

30 EXAMPLE 2

Fabrication d'un polymère réticulé à base d'acrylate d'éthyl tri-méthyl ammonium chlorure sous forme d'émulsion de type EM 240 BD :

22

Dans un réacteur A, on mélange à température ambiante les constituants de la phase organique de l'émulsion à synthétiser.

a) - Phase organique :

- 266 g d' »Exxsol D100 » (TM)
- 18 g de « Span 80 » (TM)
- 6 g d' »Hypermer 2296 » (TM).

b) - Dans un bêcher B, on prépare la phase de l'émulsion à réaliser en mélangeant :

- 438 g d'acrylamide à 50 %
- 186,5 g de chlorure d'acrylate d'éthyl triméthyl ammonium (80 %)
- 85 g d'eau
- 0,31 ml de méthylène bis acrylamide à 6 g/l
- 1,50 ml de bromate de sodium à 50 g/l
- 0,24 ml de Versenex à 200 g/l
- pH : 4.

On mélange le contenu de B dans A sous agitation. Après le mélange des phases, on cisaille l'émulsion au mixer pendant 1 minute afin de créer l'émulsion inverse.

L'émulsion est alors dégazée par un bullage d'azote puis après 20 minutes, l'addition progressive du métabisulfite entraîne l'initiation puis la polymérisation.

La réaction terminée, on effectue un « burn out » afin de diminuer la teneur en monomère libre.

L'émulsion est alors incorporée avec son tensio-actif inverseur afin de libérer par la suite le polymère en phase aqueuse.

Tableau de l'exemple 2 :

Essai	MBA ppm	NaH ₂ PO ₂ ppm (*)	UL Viscosité	RI (1) (%)	RIV (2) (%)	Etat
EM 240 CT	0	10	4,20	0	0	Linéaire
EM 240 BD	10	0	1,6	58	55	Réticulé

Procédure de test des émulsions

(procédure identique à celle de l'exemple 1)

5 Commentaires des résultats cf. Tableau (II) comparatif ci-après relativ à l'exemple 2

L'exemple 2 appelle le même type de conclusions que l'exemple 1.

10 Selon l'invention, on maintient la formation à un excellent niveau 2. On augmente notablement l'égouttage, la rétention de charges et la rétention première passe.

15 Si l'on compare les essais série A et série B, sur un produit linéaire type «HYDROCOL» (TM) avec bentonite (15) on voit que sans cisaillement de la pâte, la formation chute de 2 à une valeur catastrophique de 5 ; par contre, avec cisaillement de la pâte, la formation reste à l'indice 2. Par conséquent, pour un produit linéaire comparatif type «HYDROCOL» (TM), le cisaillement de la pâte est essentiel.

20 Au contraire, sur un produit réticulé selon l'invention, si l'on compare les essais 17 et 21, on voit que sans cisaillement de la pâte on améliore l'égouttage, on maintient de plus la rétention de charges sur la toile (% cendres) et la rétention première passe (% Rét. X). Avec cisaillement de la 25 pâte, on dégrade certes légèrement l'égouttage (CSF), ainsi que la rétention et ainsi que la turbidité mais la formation reste à un très bon niveau (indice 2). Selon l'invention, il est donc tout à fait préférable de ne pas cisailler la pâte entre l'ajout de polymère réticulé cisaillé et l'ajout de bentonite, mais un cisaillement intercalaire conduit encore à une bonne combinaison de 30 propriétés.

24

L'invention est donc compatible avec tous les équipements papetiers existants, y compris ceux où le choix du point d'injection du polymère ne peut pas être effectué librement.

Par ailleurs, l'invention apporte un avantage additionnel important en ce qui concerne une très bonne formation de la feuille. La formation désigne comme on le sait des qualités de la feuille telles que l'homogénéité, et analogues.

Cet avantage est attribuable à la microfloculation provoquée par les agents cisaillés selon l'invention.

5

EXAMPLE 3

Fabrication d'un polymère sous forme de poudre redissoute (SD 455 B).

On met en oeuvre à nouveau l'exemple 1 pour préparer le produit PF 455 B en émulsion inverse.

10 On sèche cette émulsion inverse par une technique connue de séchage par pulvérisation ; on obtient une poudre blanche que l'on redissout dans de l'eau, à 5 g de polymère par litre.

On cisaille ensuite cette solution à l' « Ultra Turax » (TM) comme décrit ci-dessus, dans les mêmes conditions que pour le cisaillement de l'émulsion inverse PF 455 B de l'exemple 1 (bien entendu inversée à l'eau avant cisaillement).

Tableau de l'exemple 3

Essai	MBA ppm	NaH ₂ PO ₂ ppm (*)	UL Viscosité	RI (1) (%)	RIV (2) (%)	Etat
EM140 CT	0	10	4,56	0	0	Linéaire
PF 455 B	10	0	1,80	80	100	Réticulé
SD 455 B	10	0	1,85	85	100	Réticulé

SD 455 B = solution de la poudre obtenue par séchage de l'émulsion inverse PF 455 B.

25

EM140CT = émulsion standard de très haut poids moléculaire ne contenant aucun agent réticulant.

5 **Commentaires sur les résultats, cf. Tableau (III) comparatif relatif à l'exemple 3.**

L'examen du Tableau (III) montre que la solution cisaillée avant injection, SD 455 B, obtenue par dissolution dans l'eau à 5 g de polymère / litre de la poudre obtenue par séchage de l'émulsion PF 455 B par pulvérisation, se comporte sensiblement comme l'émulsion cisaillée elle-même.

L'invention concerne également les nouveaux agents de rétention décrits ci-dessus, qui consistent en ou comprennent un polyacrylamide réticulé (ou plus généralement un (co)polymère acrylique réticulé) en émulsion inverse (ou eau-dans-huile) (inversée à l'eau), cisaillée, ou sous forme de la solution cisaillée de la poudre obtenue par séchage de ladite émulsion, ainsi que les procédés de fabrication de feuilles de papier, carton ou analogue, utilisant les agents selon l'invention ou le procédé selon l'invention, décrit ci-dessus, et les 20 feuilles ainsi obtenues.

Tableau comparatif des résultats de l'exemple 1**Tableau (II)**

n°essai	Essai	% Bentonite	% Turbidité X	% Rét.X	% cendres X	Turbidité 30' X	CSF (ml)	"	Formation	Séquence
1	Blanc	0	0	>4000	83,3	10,7	2660	388	1	A
2	EM140CT	0,05	0	0	780	93,5	75,4	33	392	2
3	EM140CT	0,05	CPB1	0,2	134	96,8	92,0	11	450	2
4	PF455B	0,05	0	0	1666	92,4	65,2	42	390	1
5	PF455B	0,05	CPB1	0,2	122	96,9	95,2	15	498	1
6	Hydrocol CD3	0,05	0	0	800	93,9	73,2	30	398	2
7	Hydrocol CD3	0,05	CPB1	0,05	159	96,5	90,4	16	458	2
8	EM140CT	0,05	0	0	175	96,8	92,2	36	445	4
9	EM140CT	0,05	CPB1	0,2	104	97,9	100	26	500	5
10	PF455B	0,05	0	0	257	96,1	88,7	35	412	2
11	PF455B	0,05	CPB1	0,2	104	97,6	100	21	512	2
12	Hydrocol CD3	0,05	0	0	195	96,3	86,1	26	438	4
13	Hydrocol CD3	0,05	CPB1	0,2	148	96,9	91,9	33	501	5

Tableau comparatif des résultats de l'exemple 2

n°essai	Essai	%	Bentonite	%	Turbidité X	% Rét.X	% cendres X	Turbidité30' X	CSF (ml)	Formation	Séquence
1	Blanc	0	0	0	4000	83,3	10,7	2660	388	1	A
14	EM240 CT	0,05	0	0	600	94	80	40	395	2	A
15	EM240 CT	0,05	CPB1	0,2	140	97	93	15	440	2	A
16	EM240 BD	0,05	0	0	1200	93	70	45	395	1	A
17	EM240BD	0,05	CPB1	0,2	110	97,5	95	14	500	1	A
18	EM240 CT	0,05	0	0	180	97	93	30	450	4	B
19	EM240 CT	0,05	CPB1	0,2	100	98	100	20	510	5	B
20	EM240 BD	0,05	0	0	250	96	90	40	420	2	B
21	EM240BD	0,05	CPB1	0,2	95	98,5	100	10	520	2	B

Tableau comparatif des résultats de l'exemple 3

Tableau (III)

n°essai	Essai	% Bentonite	%	Turbidité X	% Rét.X	% cendres X	Turbidité _{630' X}	CSF (ml)	Formation	Séquence
1	Blanc	0	0	4000	83,3	10,7	2660	388	1	B
22	PF455B	0,05	0	0	257	96,1	88,6	35	412	2
23	PF455B	0,05	CPB1	0,2	104	97,6	100	21	512	2
24	SD455B	0,05	0	0	260	96	88,9	32	420	2
25	SD455B	0,05	CPB1	0,2	102	97,5	100	19	510	2

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la fabrication d'une feuille de papier ou carton ou analogues, présentant des caractéristiques améliorées de rétention et d'égouttage, du type selon lequel on utilise un système dual de polymère de type acrylique et de bentonite ou un kaolin éventuellement traité comme agents primaire et secondaire, respectivement, de rétention, **caractérisé en ce qu'il incorpore des opérations qui consistent à ajouter à la suspension ou masse fibreuse à floculer, ou pâte à papier,**
- 10 a) un (co)polyacrylamide, comme agent de rétention principal, qui est réticulé et se présente sous la forme d'une émulsion inverse ou eau-dans-huile (« inversée » à l'eau), ou d'une solution de la poudre obtenue par séchage de ladite émulsion inverse, ladite émulsion ou solution étant cisaillée préalablement à l'introduction ou injection dans la masse fibreuse, et
- 15 b) ensuite un second agent de rétention (système dit « dual », de type « microparticulaire »)
- 15 c) sans étape de fort cisaillement de la pâte entre les ajouts a) et b) ou avec une étape de cisaillement « facultatif » de la pâte entre les ajouts a) et b).
- 20 2. Procédé pour la fabrication d'une feuille de papier ou carton ou analogues, présentant des caractéristiques améliorées de rétention et d'égouttage, du type selon lequel on utilise un système dual de polymère de type acrylique et de bentonite ou un kaolin éventuellement traité comme agents primaire et secondaire, respectivement, de rétention, selon la
- 25 revendication 1, **caractérisé en ce qu'il incorpore des opérations qui consistent à ajouter à la suspension ou masse fibreuse à floculer, ou pâte à papier,**
- 30 a) un (co)polyacrylamide, comme agent de rétention principal, qui est réticulé et se présente sous la forme d'une émulsion inverse ou eau-dans-huile (« inversée » à l'eau), ou d'une solution de la poudre obtenue par séchage

30

de ladite émulsion inverse, ladite émulsion ou solution étant cisaillée préalablement à l'introduction ou injection dans la masse fibreuse, et

b) ensuite un second agent de rétention (système dit « dual », de type « microparticulaire »)

5 c) sans étape de fort cisaillement de la pâte entre les ajouts a) et b).

3. Procédé de fabrication d'une feuille de papier ou carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'on utilise, pour préparer ledit (co)polymère, 10 des monomères choisis parmi les monomères non ioniques.

4. Procédé de fabrication d'une feuille de papier ou carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** au moins une partie des monomères utilisés 15 pour former le polymère est ionique.

5. Procédé de fabrication d'une feuille de papier ou carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les monomères sont des monomères à insaturation monoéthylénique, ou des monomères allyliques, ou des 20 monomères vinyliques, notamment des monomères acryliques ou méthacryliques.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le (co)polymère acrylique réticulé en émulsion inverse (« inversée » à l'eau) ou en solution de la poudre obtenue par séchage de l'émulsion inverse de synthèse est introduit dans la pâte à papier à une concentration de 0,03 à un pour mille (0,03 à 1 %o) en poids, du poids sec de la suspension fibreuse de pâte à papier, de préférence 0,15 à 0,5 pour mille (0,15 à 0,5 %o), soit entre 30 et 1000 g/t, de préférence 150 et 500 g/t.

30 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le (co)polymère acrylique réticulé préparé en émulsion inverse est un copolymère cationique d'acrylamide et d'un monomère éthylénique

cationique non saturé, choisi dans le groupe comprenant l'acrylate de dimethylaminoethyl (ADAME), le methacrylate de dimethylaminoethyle (MADAME), quaternisés ou salifiés par différents acides et agents quaternisants, benzyle chlorure, méthyle chlorure, alkyl- ou aryle chlorure, 5 diméthyle sulfate, le chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltrimethylammonium (APTAC), et le chlorure de methacrylamidopropyltrimethylammonium (MAPTAC).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le (co)polymère acrylique réticulé préparé en émulsion inverse est 10 un copolymère d'acrylamide et de chlorure d'acrylate d'éthyl triméthyl ammonium.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le (co)polymère acrylique réticulé préparé en émulsion inverse est réticulé par un agent de réticulation constitué par un 15 composé polyfonctionnel présentant au moins deux groupements réactifs choisis dans le groupe comprenant les doubles liaisons, les liaisons aldéhydes ou les liaisons epoxy, les agents de réticulation que l'on peut incorporer comprenant des agents de réticulation ioniques comme les sels de métal polyvalent, le formaldéhyde, le glyoxal, ou des agents de réticulation 20 covalents qui vont copolymériser avec les monomères, de préférence des monomères à insaturation diéthylénique (comme la famille des esters de diacrylates comme les diacrylates de polyéthylène glycols PEG) ou polyéthylénique, et notamment le méthylènebisacrylamide (MBA).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le (co)polymère acrylique réticulé en émulsion inverse est réticulé 25 par un agent de réticulation constitué par le méthylènebisacrylamide (MBA).

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le MBA est introduit à une concentration de 5 à 200 moles par million de moles de monomères, de préférence 5 à 50, de préférence 10 ou 20.

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le second agent de rétention est une bentonite.

13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** la bentonite est une bentonite semi-sodique, utilisée à raison de 0,1 à 0,5 pour cent (0,1 à 0,5 %) du poids sec de la suspension fibreuse.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, 5 **caractérisé en ce que** la pâte utilisée contenant la charge est diluée, puis on ajoute le polymère comme agent de rétention principal, puis on ajoute la bentonite comme agent de rétention secondaire.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, 10 **caractérisé en ce que** la quantité de polyacrylamide réticulé (ou plus généralement de (co)polymère acrylique réticulé) introduit en émulsion inverse eau-dans-huile, « inversée » à l'eau, ou sous forme de la solution de la poudre obtenue par séchage de ladite émulsion, est comprise entre 0,03 et 1 %o, soit entre trente et mille grammes/tonne (30 et 1000 g/t) de pâte sèche

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, 15 **caractérisé en ce que** la quantité de polyacrylamide réticulé (ou plus généralement de (co)polymère acrylique réticulé) introduit en émulsion inverse eau-dans-huile, « inversée » à l'eau, ou sous forme de la solution de la poudre obtenue par séchage de ladite émulsion est comprise entre 0,15 et 0,5 %o (soit entre 150 et 500 g/t).

20 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, **caractérisé en ce que** la bentonite est remplacée par du kaolin, éventuellement prétraité par un polyelectrolyte, comme agent de rétention secondaire.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, 30 **caractérisé en ce que** l'injection ou introduction du polymère réticulé en émulsion inverse, « inversée » à l'eau, cisaillée, ou sous forme de la solution cisaillée de la poudre obtenue par séchage de ladite émulsion est effectuée dans la pâte à papier (ou masse fibreuse à floculer) diluée ou « thin stock », cad une pâte diluée à environ 1,5 % de matières solides telles que fibres de cellulose, charges éventuelles, divers additifs usuels de la fabrication du papier,

et le second agent de rétention, ou agent de rétention secondaire, comme la bentonite ou un kaolin préférentiellement prétraité, est ajouté ensuite entre 5 et 30 s, de préférence entre environ 10 - 20 s , ou jusqu'à environ 5 minutes, après l'introduction du polymère.

5

19. Procédé de fabrication d'une feuille de papier ou carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, **caractérisé en ce que** l'on effectue le cisaillement de l'émulsion inverse de polymère (solution « inversée » à l'eau) ou de la solution

10 obtenu par redissolution dans l'eau de la poudre obtenue par séchage de l'émulsion inverse de synthèse, avant l'injection dans la pâte, à une concentration de l'ordre de 3 - 5 à 10 - 15 g de matière active (cad le polymère) / litre d'émulsion du polymère, de préférence entre 5 et 10 g/l, dans un matériel « Ultra Turrax » (TM) , par exemple à 10.000 15 tours/minute ou dans un mixer ou mélangeur ménager du type « Moulinex » (TM), sensiblement au même ordre de grandeur de vitesse de rotation, durant une durée pouvant être comprise entre 15 - 30 secondes et 2 - 5 minutes.

20 20. Procédé de fabrication d'une feuille de papier ou carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, **caractérisé en ce que** l'on effectue le cisaillement dans des pompes haute pression en recirculation ou des turbines

25 21. Procédé de fabrication d'une feuille de papier ou carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, **caractérisé en ce que** l'on effectue un dosage de l'agent selon l'invention sera tel qu'il conduise à environ 100 à 500 g de matière active (polymère) par tonne de matière fibreuse à traiter

30

22. Procédé de fabrication d'une feuille de papier ou carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, **caractérisé en ce que** l'on utilise un polymère présentant une viscosité intrinsèque i.v. aussi faible que 1 à 3, qui devient une viscosité

34

intrinsèque aussi élevée que 3 -7 ou 8 après l'application du cisaillement.

23. Procédé de fabrication d'une feuille de papier ou carton ou analogue, selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, **caractérisé en ce que** l'on obtient par le cisaillement de l'émulsion inverse « inversée » à l'eau ou de la solution de la poudre de séchage de l'émulsion de synthèse, avant l'injection dans la pâte, un regain ionique IR de 40 à 50 % ou pouvant atteindre au moins 60 ou 70 % et même plus, jusqu'à des valeurs supérieures ou très supérieures à 100 %, avec:

$$\text{Regain ionique} \quad \text{IR} \quad = \quad (X-Y)/Y \quad \times 100$$

avec X : ionicité après cisaillement en meq/g.

Y : ionicité avant cisaillement en meq/g.

15 24. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogue, **caractérisé en ce qu'il comprend** un polyacrylamide réticulé (ou plus généralement un (co)polymère acrylique réticulé) en émulsion inverse (ou eau-dans-huile) (inversée à l'eau), cisaillée, ou sous forme de la solution cisaillée de la poudre obtenue par séchage de ladite émulsion.

25 25. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogue, selon la revendication 26, **caractérisé en ce que** l'agent de réticulation est un agent de réticulation constitué par un composé polyfonctionnel présentant au moins deux groupements réactifs choisis dans le groupe comprenant les doubles liaisons, les liaisons aldéhydes ou les liaisons epoxy, les agents de réticulation que l'on peut incorporer comprenant des agents de réticulation ioniques comme les sels de métal polyvalent, le formaldéhyde, le glyoxal, ou des agents de réticulation covalents qui vont copolymériser avec les monomères, de préférence des monomères à insaturation diéthylénique (comme la famille des esters de diacrylates comme les diacrylates de polyéthylène glycols PEG) ou polyéthylénique, et notamment le méthylènebisacrylamide (MBA).

26. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogue, selon la revendication 24 ou 25, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est introduit à raison de cinq à deux cents (5 à 200) moles par million de moles de monomères, de préférence 5 à 50, de 5 préférence 10 ou 20.

27. Nouvel agent de rétention pour la fabrication d'une feuille de papier, carton ou analogue, selon la revendication 24, 25 ou 26, **caractérisé en ce que le polyacrylamide réticulé est un copolymère cationique d'acrylamide et d'un monomère éthylénique cationique non saturé, choisi dans le groupe 10 comprenant l'acrylate de dimethylaminoethyl (ADAME), le methacrylate de dimethylaminoethyle (MADAME), quaternisés ou salifiés par différents acides et agents quaternisants, benzyle chlorure, méthyle chlorure, alkyl- ou aryle chlorure, diméthyle sulfate, le chlorure de diméthyldiallylammonium (DADMAC), le chlorure d'acrylamidopropyltrimethylammonium (APTAC), et le 15 chlorure de methacrylamidopropyltrimethylammonium (MAPTAC).**

28. Agent de rétention selon la revendication 27, **caractérisé en ce que l'on utilise, pour préparer ledit (co)polymère, des monomères choisis parmi ceux cités dans les revendications 3 à 8.**

29. Agent de rétention selon la revendication 28, **caractérisé en ce que les monomères peuvent contenir des groupes hydrophobes.**

30. Agent de rétention selon l'une quelconque des revendications 26 à 29, **caractérisé en ce que la quantité d'agents de réticulation, et notamment de méthylènebisacrylamide (MBA) que l'on peut incorporer est de 5 à 100 ppm d'agent de réticulation / matière active (polymère), notamment est de 5 à 50 ppm d'agent de réticulation / matière active (polymère), et particulièrement est de 20 ppm d'agent de réticulation / 30 matière active (polymère).**

31. Agent de rétention selon l'une quelconque des revendications 26 à 30, **caractérisé en ce que les polymères sont préparés par une polymérisation en émulsion en phase inverse (eau-dans-huile).**

36

32. Agent de rétention selon l'une quelconque des revendications 26 à 31, caractérisé en ce qu'il est cisaillé à une concentration de l'ordre de 3 - 5 à 10 - 15 g de matière active (cad le polymère) / litre d'émulsion du polymère, de préférence entre 5 et 10 g/l, dans un 5 matériel « Ultra Turrax » (TM), par exemple à 10.000 tours/minute ou dans un mixer ménager du type « Moulinex » (TM), sensiblement au même ordre de grandeur de vitesse de rotation, durant une durée pouvant être comprise entre 15 - 30 secondes et 2 - 5 minutes, ou bien dans des pompes haute pression en recirculation ou des turbines.

10

33. Agent de rétention selon l'une quelconque des revendications 26 à 32, caractérisé en ce que l'on utilise un polymère présentant une viscosité intrinsèque i.v. aussi faible que 1 à 3, qui devient une viscosité intrinsèque aussi élevée que 3 - 7 ou 8 après l'application du cisaillement 15 ou en ce que l'on obtient par le cisaillement un regain ionique IR de 40 à 50 ou pouvant atteindre au moins 60 ou 70 % et même plus, jusqu'à des valeurs supérieures ou très supérieures à 100, avec:

$$\text{Regain ionique} \quad \text{IR} \quad = \quad (X-Y)/Y \quad \times 100$$

avec X : ionicité après cisaillement en meq/g.
20 Y : ionicité avant cisaillement en meq/g.

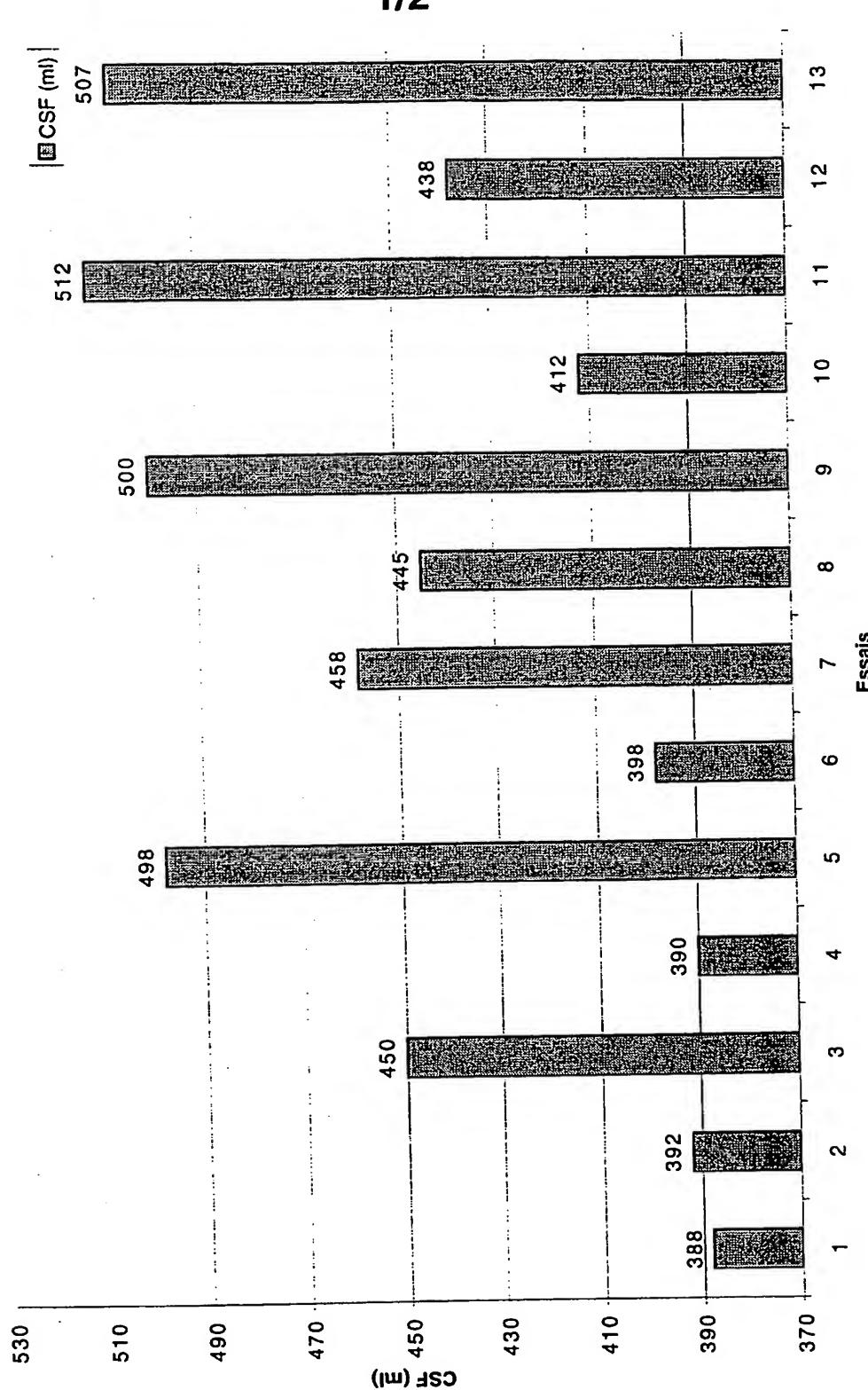
34. Feuille de papier, carton ou analogue, caractérisée en ce qu'elle est obtenue avec utilisation d'un agent de rétention selon l'une quelconque des revendications 24 à 33 ou avec utilisation d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.

25

Variation du CSF = (polymère)

Exemple 1

Figure 1

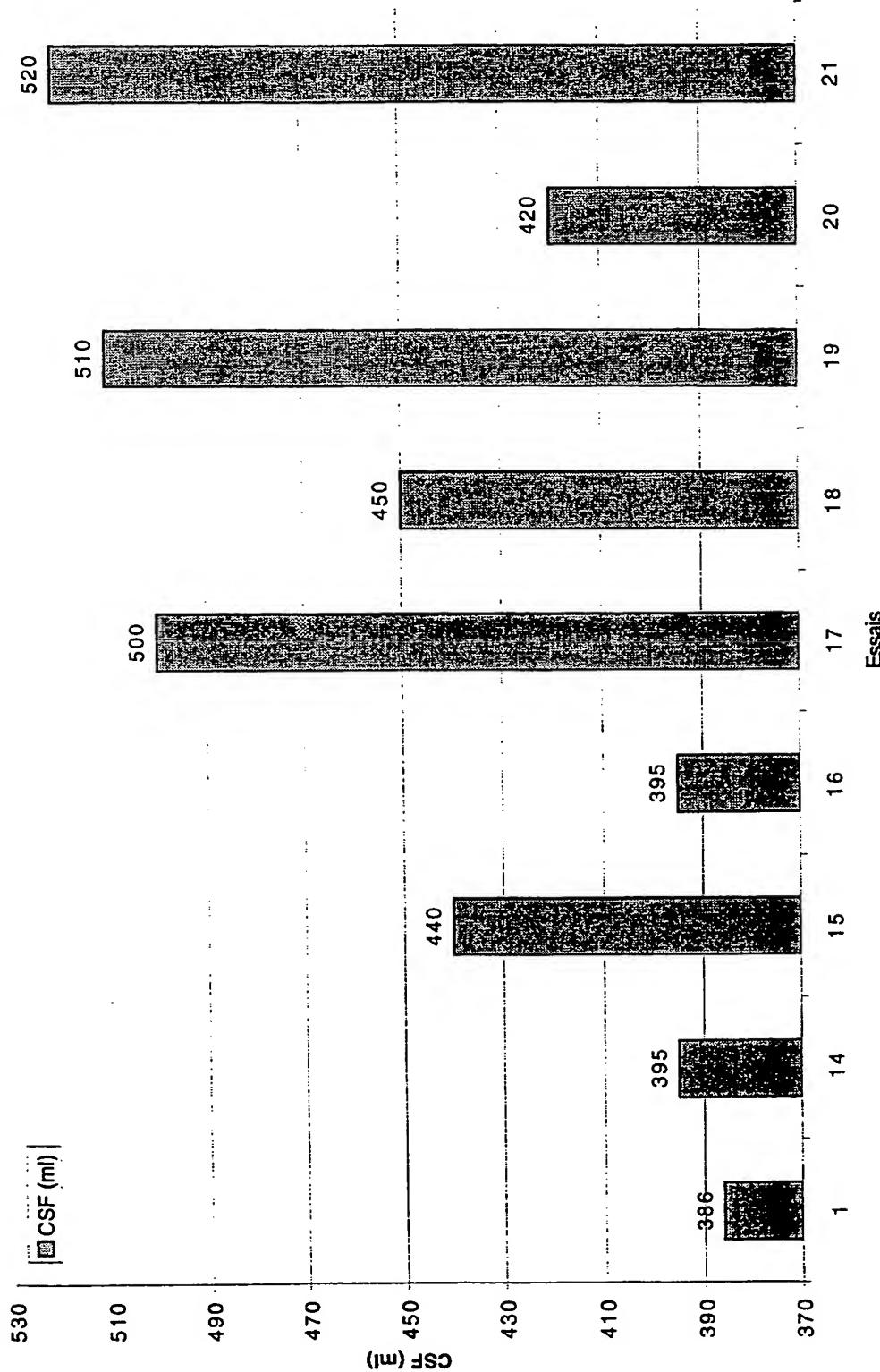


FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

2/2

Figure 2
Variation du CSF = (polymère)

Exemple 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte [redacted] Application No
PC1/FR 99/01277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 D21H23/76 D21H23/14 D21H21/10 //D21H17:37, D21H17:68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 D21H C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 188 721 A (ALLIED CORP) 30 July 1986 (1986-07-30) the whole document ---	1, 3-7, 17, 34
Y	WO 97 16598 A (S N F ; HUND RENE (FR); JEHN RENDU CHRISTIAN (FR)) 9 May 1997 (1997-05-09) cited in the application the whole document ---	1, 3-7, 17, 34
A	US 5 514 249 A (CAULEY THOMAS A ET AL) 7 May 1996 (1996-05-07) the whole document ---	1, 12, 14, 34
A	EP 0 201 237 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 12 November 1986 (1986-11-12) cited in the application the whole document ---	7-11, 19-33
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

17 August 1999

25/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Songy, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PC1/FR 99/01277

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 374 458 A (AMERICAN CYANAMID CO) 27 June 1990 (1990-06-27) ---	
A	EP 0 574 335 A (SNF) 15 December 1993 (1993-12-15) ---	
A	FR 2 589 145 A (SNF SA) 30 April 1987 (1987-04-30) <u>cited in the application</u> -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01277

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0188721	A 30-07-1986	US 4617362 A		14-10-1986
		BR 8506353 A		02-09-1986
		CA 1242050 A		13-09-1988
		JP 61162508 A		23-07-1986
WO 9716598	A 09-05-1997	FR 2740482 A		30-04-1997
		AU 7498796 A		22-05-1997
		CA 2206143 A		09-05-1997
		EP 0800597 A		15-10-1997
		US 5902455 A		11-05-1999
US 5514249	A 07-05-1996	AT 165407 T		15-05-1998
		AU 696483 B		10-09-1998
		AU 7079194 A		06-02-1995
		BR 9407000 A		03-09-1996
		CA 2166696 A		19-01-1995
		DE 69409808 D		28-05-1998
		DE 69409808 T		13-08-1998
		EP 0707673 A		24-04-1996
		ES 2115238 T		16-06-1998
		FI 960068 A		05-01-1996
		WO 9502088 A		19-01-1995
		JP 8512364 T		24-12-1996
		NO 960058 A		05-01-1996
		NZ 268058 A		24-10-1997
EP 0201237	A 12-11-1986	AU 5658386 A		06-11-1986
		AU 594671 B		15-03-1990
		AU 5658486 A		06-11-1986
		AU 581980 B		09-03-1989
		AU 5658586 A		06-11-1986
		CA 1277449 A		04-12-1990
		CA 1284933 A		18-06-1991
		CA 1277785 A		11-12-1990
		DK 188886 A, B,		26-10-1986
		DK 188986 A		26-10-1986
		DK 189086 A, B,		26-10-1986
		EP 0207592 A		07-01-1987
		EP 0202780 A		26-11-1986
		FI 861722 A		26-10-1986
		FI 861723 A, B,		26-10-1986
		FI 861724 A		26-10-1986
		JP 2087416 C		02-09-1996
		JP 8000163 B		10-01-1996
		JP 61293509 A		24-12-1986
		JP 1986445 C		08-11-1995
		JP 7018871 B		06-03-1995
		JP 61275653 A		05-12-1986
		JP 8000164 B		10-01-1996
		JP 61293510 A		24-12-1986
		US 4943378 A		24-07-1990
		US 4720346 A		19-01-1988
		US 4820645 A		11-04-1989
		US 4759856 A		26-07-1988
EP 0374458	A 27-06-1990	AT 118224 T		15-02-1995
		AU 623717 B		21-05-1992
		AU 4688689 A		21-06-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 99/01277

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0374458 A		CA 2005680 A		19-06-1990
		CZ 8907165 A		14-05-1997
		DE 68921053 D		23-03-1995
		DE 68921053 T		01-06-1995
		ES 2067517 T		01-04-1995
		GR 3015203 T		31-05-1995
		JP 2219887 A		03-09-1990
		KR 138524 B		01-05-1998
		LT 1576 A,B		26-06-1995
		LT 1578 A,B		26-06-1995
		LV 11330 A		20-06-1996
		LV 11330 B		20-12-1996
		LV 10964 A		20-12-1995
		LV 10964 B		20-06-1996
		MX 18620 A		01-10-1993
		RU 2040528 C		25-07-1995
		RU 2026867 C		20-01-1995
		US 5882525 A		16-03-1999
		US 5919882 A		06-07-1999
EP 0574335 A	15-12-1993	FR 2692292 A		17-12-1993
		CA 2097127 A		12-12-1993
		DE 69302221 D		23-05-1996
		DE 69302221 T		10-10-1996
		US 5393381 A		28-02-1995
FR 2589145 A	30-04-1987	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der Internationale No
PCI/FR 99/01277

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 D21H23/76 021H23/14 D21H21/10 //D21H17:37 ,D21H17:68

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 D21H C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 188 721 A (ALLIED CORP) 30 juillet 1986 (1986-07-30) le document en entier ---	1, 3-7, 17, 34
Y	WO 97 16598 A (S N F ; HUND RENE (FR); JEHN RENDU CHRISTIAN (FR)) 9 mai 1997 (1997-05-09) cité dans la demande le document en entier ---	1, 3-7, 17, 34
A	US 5 514 249 A (CAULEY THOMAS A ET AL) 7 mai 1996 (1996-05-07) le document en entier ---	1, 12, 14, 34
A	EP 0 201 237 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 12 novembre 1986 (1986-11-12) cité dans la demande le document en entier ---	7-11, 19-33
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17 août 1999

25/08/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Songy, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der	'e Internationale No
PCI/FR 99/01277	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 374 458 A (AMERICAN CYANAMID CO) 27 juin 1990 (1990-06-27) ----	
A	EP 0 574 335 A (SNF) 15 décembre 1993 (1993-12-15) ----	
A	FR 2 589 145 A (SNF SA) 30 avril 1987 (1987-04-30) cité dans la demande -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der Internationale No

PCI /FR 99/01277

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0188721 A	30-07-1986	US 4617362 A BR 8506353 A CA 1242050 A JP 61162508 A	14-10-1986 02-09-1986 13-09-1988 23-07-1986
WO 9716598 A	09-05-1997	FR 2740482 A AU 7498796 A CA 2206143 A EP 0800597 A US 5902455 A	30-04-1997 22-05-1997 09-05-1997 15-10-1997 11-05-1999
US 5514249 A	07-05-1996	AT 165407 T AU 696483 B AU 7079194 A BR 9407000 A CA 2166696 A DE 69409808 D DE 69409808 T EP 0707673 A ES 2115238 T FI 960068 A WO 9502088 A JP 8512364 T NO 960058 A NZ 268058 A	15-05-1998 10-09-1998 06-02-1995 03-09-1996 19-01-1995 28-05-1998 13-08-1998 24-04-1996 16-06-1998 05-01-1996 19-01-1995 24-12-1996 05-01-1996 24-10-1997
EP 0201237 A	12-11-1986	AU 5658386 A AU 594671 B AU 5658486 A AU 581980 B AU 5658586 A CA 1277449 A CA 1284933 A CA 1277785 A DK 188886 A,B, DK 188986 A DK 189086 A,B, EP 0207592 A EP 0202780 A FI 861722 A FI 861723 A,B, FI 861724 A JP 2087416 C JP 8000163 B JP 61293509 A JP 1986445 C JP 7018871 B JP 61275653 A JP 8000164 B JP 61293510 A US 4943378 A US 4720346 A US 4820645 A US 4759856 A	06-11-1986 15-03-1990 06-11-1986 09-03-1989 06-11-1986 04-12-1990 18-06-1991 11-12-1990 26-10-1986 26-10-1986 26-10-1986 07-01-1987 26-11-1986 26-10-1986 26-10-1986 26-10-1986 02-09-1996 10-01-1996 24-12-1986 08-11-1995 06-03-1995 05-12-1986 10-01-1996 24-12-1986 24-07-1990 19-01-1988 11-04-1989 26-07-1988
EP 0374458 A	27-06-1990	AT 118224 T AU 623717 B AU 4688689 A	15-02-1995 21-05-1992 21-06-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité
Date de publication
Membre(s) de la famille de brevet(s)
Date de publication

Der Internationale No
PC1/FR 99/01277

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0374458 A		CA 2005680 A CZ 8907165 A DE 68921053 D DE 68921053 T ES 2067517 T GR 3015203 T JP 2219887 A KR 138524 B LT 1576 A,B LT 1578 A,B LV 11330 A LV 11330 B LV 10964 A LV 10964 B MX 18620 A RU 2040528 C RU 2026867 C US 5882525 A US 5919882 A	19-06-1990 14-05-1997 23-03-1995 01-06-1995 01-04-1995 31-05-1995 03-09-1990 01-05-1998 26-06-1995 26-06-1995 20-06-1996 20-12-1996 20-12-1995 20-06-1996 01-10-1993 25-07-1995 20-01-1995 16-03-1999 06-07-1999
EP 0574335 A	15-12-1993	FR 2692292 A CA 2097127 A DE 69302221 D DE 69302221 T US 5393381 A	17-12-1993 12-12-1993 23-05-1996 10-10-1996 28-02-1995
FR 2589145 A	30-04-1987	AUCUN	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)